

**Cobalt@-based alloy for dental prosthesis - contains defined amts. of carbon, manganese, silicon, nitrogen, chromium, molybdenum, tungsten and rare earth elements**

Veröffentlichungsnr. (Sek.) DE4123606  
Veröffentlichungsdatum : 1993-01-21  
Erfinder : PAESSLER KLAUS DR (DE)  
Anmelder : WINKELSTROETER DENTAURUM (DE)  
Veröffentlichungsnummer : ☐ DE4123606  
Aktenzeichen:  
(EPIDOS-INPADOC-normiert) DE19914123606 19910717  
Prioritätsaktenzeichen:  
(EPIDOS-INPADOC-normiert) DE19914123606 19910717  
Klassifikationssymbol (IPC) : A61K6/04; C22C19/07  
Klassifikationssymbol (EC) : A61K6/04, C22C19/07  
Korrespondierende Patentschriften

---

**Bibliographische Daten**

---

A Co-based alloy has not above 0.05wt.% of C, not above 0.3% of Mn, 0.9-1.8% of Si, above 0.15% of N, 22-25% of Cr, 6.5-8% of Mo, 4-6% of W, and 0.15-0.35% of rare earths.  
USE/ADVANTAGE - The alloy is used to prepare crowns, bridges or cast parts, esp. by casting at 1430-1480 deg.C (claimed), in dentistry. The alloy tolerates repeated heating without deterioration of the micro-structure or affecting the strength or corrosion resistance, is biocompatible, can be etched in boiling aqua regia (1 pt. HNO<sub>3</sub> + 3 pts. HCl), and is easily worked without needing a protective atmos. or casting in a vacuum. The coefft. of heat expansion at 25-500 deg.C is not above  $14.3 \times 10^{-6}$  deg.K (not below  $13.8 \times 10^{-6}$  deg.K); the alloy is esp. suitable for use with ceramics (coefft. of heat expansion about  $13.7 \times 10^{-6}$  deg.K), giving reduced risk of cracking or displacement of the underlying metal structure in the hot/cold cycles to which dental prostheses are subjected

---

Daten aus der esp@cenet Datenbank - - I2



①9 BUNDESREPUBLIK  
DEUTSCHLAND



DEUTSCHES  
PATENTAMT

⑫ **Off nl ungsschrift**  
⑩ **DE 41 23 606 A 1**

⑤1 Int. Cl.<sup>5</sup>:  
**C 22 C 19/07**  
A 61 K 6/04

②1 Aktenzeichen: P 41 23 606.8  
②2 Anmeldetag: 17. 7. 91  
④3 Offenlegungstag: 21. 1. 93

DE 41 23 606 A 1

⑦1 Anmelder:

Dentaurum J. P. Winkelstroeter KG, 7538 Ispringen,  
DE

⑦4 Vertreter:

Stellrecht, W., Dipl.-Ing. M.Sc.; Griebach, D.,  
Dipl.-Phys. Dr.rer.nat.; Haecker, W., Dipl.-Phys.;  
Böhme, U., Dipl.-Phys. Dr.rer.nat.; Beck, J.,  
Dipl.-Phys. Dr.rer.nat.; Wößner, G., Dipl.-Chem.  
Dr.rer.nat., Pat.-Anwälte, 7000 Stuttgart

⑦2 Erfinder:

Päßler, Klaus, Dr., 7530 Pforzheim, DE

Prüfungsantrag gem. § 44 PatG ist gestellt

⑤4 Kobalt-Basis-Legierung, insbesondere als Werkstoff für die Dentalprothetik

⑤7 Es wird eine neue Kobalt-Basis-Legierung, insbesondere zur Herstellung von Dentalprothetikteilen, vorgeschlagen mit einem

C-Gehalt von  $\leq 0,05$  Gew.-%,  
Mn-Gehalt von  $\leq 0,3$  Gew.-%,  
Si-Gehalt von ca. 0,9 bis ca. 1,8 Gew.-%,  
N-Gehalt von ca.  $> 0,15$  Gew.-%,  
Cr-Gehalt von ca. 22 bis ca. 25 Gew.-%,  
Mo-Gehalt von ca. 6,5 bis ca. 8 Gew.-%,  
W-Gehalt von ca. 4 bis ca. 6 Gew.-% und  
Seltenerdmetall-Gehalt  
von ca. 0,15 bis ca. 0,35 Gew.-%.

DE 41 23 606 A 1

## Beschreibung

Die Erfindung betrifft eine neuartige Kobalt-Basis-Legierung, welche sich insbesondere für die Herstellung von Teilen für die Dentalprothetik eignet.

Diese Legierungen sollen insbesondere für das Aufbrennen von keramischen Massen geeignet sein und müssen eine Vielzahl weiterer Forderungen erfüllen:

1. Es muß sich eine befriedigende Haftfestigkeit und Langzeitfestigkeit der auf das metallische Prothetikteil aufgebrannten Dentalkeramik ergeben. Dies setzt eine weitgehende Übereinstimmung der Wärmeausdehnungskoeffizienten von Legierung und Dentalkeramik voraus, wobei der Wärmeausdehnungskoeffizient der Legierung möglichst etwas größer sein sollte als derjenige der Dentalkeramik, damit die aufgebrannte Keramik nach dem Brennprozeß im abgekühlten Zustand mit Sicherheit nicht unter Zug-, sondern allenfalls unter Druckspannung steht. Diese Forderung resultiert aus der Tatsache, daß Keramik zwar eine hohe Druckfestigkeit aufweist, aber nur eine geringe Zugfestigkeit.
2. Weiterhin werden von der Legierung, und zwar im Hinblick auf eine gute Bearbeitbarkeit, eine verhältnismäßig geringe Härte, jedoch andererseits gute andere mechanische Eigenschaften, wie z. B. Zugfestigkeit, Streckgrenze, Elastizitätsmodul und Dehnung, gefordert, so daß sich aus der Legierung grazile, nicht bruchgefährdete Teile, wie z. B. Brücken und Kronen, in den üblichen Größen und Abmessungen herstellen lassen.
3. Die Legierungen sollten ferner ein problemloses Schmelz- und Gießverhalten aufweisen und den richtigen Zeitpunkt für den Abguß der Legierung für die die Legierung verarbeitenden Fachleute leicht erkennbar machen, um Fehlgüsse durch zu kalte oder überhitzte Schmelzen zu vermeiden.
4. Die aus der Legierung hergestellten Prothetikteile dürfen bei der späteren Weiterverarbeitung nicht zur Bildung von Warmrissen neigen, und zwar auch dann nicht, wenn die Prothetikteile dünnwandig sind.
5. Die Prothetikteile müssen gegen alle in der Nahrung vorkommenden Elemente und Verbindungen korrosionsfest sein.
6. Das Porzellan der Aufbrennkeramik darf beim Aufbrennen auf die Prothetikteile keine von der Legierung verursachte Verfärbung erfahren, d. h. die Legierung darf auch keine dunkle Oxidhaut bilden, die durch das Porzellan durchscheint.

Es sind zwar eine ganze Reihe von Kobalt-Basis-Legierungen als Werkstoffe für die Prothetik bekannt, jedoch sind deren Wärmeausdehnungskoeffizienten sowie deren Korrosionsfestigkeit nicht voll befriedigend.

Aufgabe der Erfindung ist es deshalb, eine Kobalt-Basis-Legierung vorzustellen, die die Probleme der bekannten Kobalt-Legierungen, insbesondere bei deren Verwendung als Werkstoff für die Prothetik, vermeidet.

Diese Aufgabe wird erfindungsgemäß bei einer Kobalt-Basis-Legierung dadurch gelöst, daß sie einen Kohlenstoffgehalt von  $\leq 0,05$  Gew.-%, einen Mangangehalt von  $\leq 0,3$  Gew.-%, einen Siliziumgehalt von ca. 0,9 bis ca. 1,8 Gew.-%, einen Stickstoffgehalt ca.  $> 0,15$  Gew.-%, einen Chromgehalt von ca. 22 bis 25 Gew.-%, einen Molybdän-Gehalt von ca. 6,5 bis ca. 8 Gew.-%, einen Wolframgehalt von ca. 4 bis ca. 6 Gew.-% und einen Anteil an Seltenerdmetallen von ca. 0,15 bis ca. 0,35 Gew.-% enthält.

Die erfindungsgemäßen Legierungen überstehen insbesondere mehrfache Wärmebehandlungen, ohne daß ihre Mikrostruktur darunter leidet bzw. ohne daß dadurch mechanische Festigkeitswerte, die Korrosionsfestigkeit und andere für die Legierung essentielle Eigenschaften in merklichem Umfang negativ beeinflußt werden.

So ist es insbesondere wichtig, den Kohlenstoffanteil bei dem oder unter dem angegebenen Grenzwert zu halten, um das Auftreten von Carbidausscheidungen zu vermeiden. Außerdem wird gleichzeitig die Korrosionsfestigkeit günstig beeinflußt und die Legierung zeigt keine zu große Härte.

Der Mangangehalt ist im wesentlichen nur wegen seines Desoxidationsverhaltens erwünscht und kann prinzipiell auch durch andere Elemente, die gleichwirkend sind, ersetzt werden.

Der Haupteffekt in bezug auf die Korrosionsfestigkeit und die mechanische Festigkeit der Kobalt-Basis-Legierung wird durch die vier Elemente Silicium, Molybdän, Chrom und Wolfram bewirkt.

Der Stickstoffanteil, der oberhalb der Grenze von 0,15 Gew.-% liegen soll und bis zur Löslichkeitsgrenze des Stickstoffs in der Legierung gehen kann, stabilisiert die Gammaphase in dieser, ähnlich wie dies bei nickelhaltigen Legierungen die Nickelanteile bewirken. Der Stickstoffanteil wird bei der erfindungsgemäßen Legierung also ganz bewußt relativ hoch gewählt, um der Legierung auch ohne Nickelanteile die notwendigen mechanischen Festigkeitswerte geben zu können. Nickel ist bekanntermaßen als toxisch einzustufen und damit insbesondere bei Legierungen, die ständig in Kontakt mit Körperflüssigkeit stehen, als kritisch zu betrachten.

Die Seltenerdmetallanteile, insbesondere Ceranteile, der Legierung dienen dem Oxidationsschutz und hierbei insbesondere dem Schutz vor der sogenannten inneren Oxidation. Ein Ceranteil verhindert dabei insbesondere eine Chromdiffusion in Richtung zur Oberfläche bei wiederholter Wärmebehandlung, welche sonst eine erhöhte Korrosionsanfälligkeit bedingt.

Da sich Seltenerdmetalle normalerweise negativ auf die mechanische Festigkeit auswirken, wird zum einen der Cergehalt auf relativ geringe Werte beschränkt und zum anderen wird bei bevorzugten Legierungen darauf geachtet, daß keine weiteren Seltenerdmetalle mehr in der Legierung enthalten sind. Die angegebenen Cerwerte reichen aus, um der Oberfläche der Legierung ausreichende Hafteigenschaften für die aufzubrennende Keramik zu geben.

Durch ihre besonderen mechanischen und thermischen Eigenschaften läßt sich die erfindungsgemäße Kobalt-Basis-Legierung in einer Vielzahl von Bearbeitungsverfahren verwenden, so z. B. dem Erodieren, dem Zerspänen oder auch dem Gießen.

Im Hinblick auf die Korrosionsfestigkeit wird zusätzlich darauf zu achten sein, daß möglichst geringe Eisenan-

teile in der Kobalt-Basis-Legierung vorhanden sind bzw. daß diese im wesentlichen eisenfrei ist.

Es hat sich ferner herausgestellt, daß auch Edelmetallanteile in der erfindungsgemäßen Legierung völlig fehlen können, ohne daß dadurch die guten Eigenschaftswerte der Legierung darunter leiden.

Unter Nickelfreiheit, Eisenfreiheit oder Edelmetallfreiheit wird verstanden, daß die jeweiligen Anteile der Elemente im Bereich von 0,02 Gew.-% oder darunter liegen.

Die Verwendung der erfindungsgemäßen Kobalt-Basis-Legierung zur Herstellung von Dentalprothetik- oder Modellgußteilen ist eine der besonders bevorzugten Anwendungen. Hier wirkt sich insbesondere günstig aus, daß bei den erfindungsgemäßen Kobalt-Basis-Legierungen Wärmeausdehnungskoeffizienten erzielt werden können, die im gesamten Temperaturbereich von 25°C bis 500°C kleiner oder gleich dem Wert von  $14,3 \cdot 10^{-6} \text{ K}^{-1}$  sind.

Es ist sogar möglich, erfindungsgemäße Legierungen herzustellen, deren Wärmeausdehnungskoeffizient im Temperaturbereich von 25°C bis 500°C im Bereich von  $13,8 \cdot 10^{-6} \text{ K}^{-1}$  oder etwas darüber liegt.

Solche Legierungen sind insbesondere prädestiniert für die Herstellung von Metallteilen, die mit einer Aufbrennkeramik versehen werden, wie z. B. Kronen, Brücken und ähnliches. Da die Wärmeausdehnungskoeffizienten von Dentalkeramik in der Regel bei ca.  $13,7 \cdot 10^{-6} \text{ K}^{-1}$  liegen, ergibt sich beim Abkühlen des Werkstückes eine gewisse Druckspannung, und bei den sonst üblichen Temperaturen, denen verblendete Dentallegierungsteile ausgesetzt sind, wird sich niemals eine Zugspannung, sondern stets nur eine gewisse Druckspannungsbeanspruchung ergeben.

Damit ist die Gefahr der Ausbildung von Rissen oder des Abplatzens der Keramik von der darunterliegenden Metallstruktur bei den üblichen Heiß-Kalt-Zyklen, denen Dentalprothetikteile unterworfen werden, äußerst gering.

Im Hinblick auf die Korrosionsfestigkeit der Legierung wird bevorzugt darauf geachtet, daß diese durch die Wahl der Gehalte der verschiedenen Komponenten eine Durchbruchsspannung mit einem Potentialwert von ca. 900 mV oder höher aufweist.

Die Durchbruchsspannung als Maß für die Korrosionsfestigkeit ist beispielsweise in der Veröffentlichung E. Lenz "Erfahrungen in der DDR mit NEM-Legierungen", NEM-Symposium in Stuttgart, vom 28.01.1989 beschrieben. Auf die Beschreibung der entsprechenden Methode zur Messung der Durchbruchsspannungen wird hiermit ausdrücklich verwiesen. Die Tests wurden gemäß der DIN-Norm 13912, Teil II, durchgeführt, wobei der Potentialvorschub 20 mV/min betrug.

Es konnten bei der erfindungsgemäßen Legierung Durchbruchspotentialwerte im Mittel von ca. 935 mV gemessen werden, die deutlich über denen von bekannten Kobalt-Chrom-Molybdän-Legierungen liegen, für die normalerweise Werte von 850 mV ermittelt werden.

Daraus ist die ausgezeichnete Biokompatibilität der vorgeschlagenen Dentallegierung ersichtlich.

Trotz der guten Korrosionseigenschaften der vorgeschlagenen Legierung läßt sich diese mit kochendem Königswasser (1 Teil  $\text{HNO}_3$  + 3 Teile HCl) überraschend gut anätzen, was im Falle der Verblendtechnik im Klebverfahren große Bedeutung besitzt.

Die Legierung kann auch sehr einfach verarbeitet werden, da hierbei eine besondere Schutzgasatmosphäre oder ein Abgießen im Vakuum nicht erforderlich ist. Vielmehr kann das Abgießen der Legierung unter völlig normalen Bedingungen stattfinden.

Der geeignete Zeitpunkt zum Abguß der Legierung wird dem Fachmann durch das Aufreißen der Schmelzbadoberfläche angezeigt, was in einem Temperaturintervall von ca. 1430 bis ca. 1480°C geschieht. Dies erspart dem Fachmann ein relativ aufwendiges Messen sehr hoher Temperaturen, um den geeigneten Zeitpunkt des Abgießens festzustellen.

Eine besonders bevorzugte Kobalt-Basis-Legierung wird im folgenden des nachfolgenden Beispiels noch näher erläutert.

Anhand einer eisen-, nickel- und edelmetallfreien Kobalt-Basis-Legierung mit der nachfolgend genannten Zusammensetzung wurden die wichtigsten mechanischen Eigenschaften der Legierung bestimmt.

Die folgenden tabellarischen Angaben betreffen Gewichtsprozent:

C	Cr	Mn	Mo	W	Si	Ce	Co	N <sub>2</sub>
0,02	24,0	0,25	6,4	4,4	1,5	0,25	Rest	0,19

Hierbei ergeben sich folgende mechanische Eigenschaften der erfindungsgemäßen Legierung:

Dehngrenze	Zugfestigkeit	E-Modul	Dehnung	Härte
R <sub>p</sub> 0,2%	R <sub>m</sub>	E	A	HV <sub>10</sub>
N/mm <sup>2</sup>	N/mm <sup>2</sup>	N/mm <sup>2</sup>	%	340
630	910	180 000	6	

Diese Legierung eignet sich insbesondere ausgezeichnet für die Verblendung mit Dentalkeramik, die beispielsweise unter der Bezeichnung Biodent von der Firma De Trey Dentsply GmbH, 6072 Dreieich, vertrieben wird und die einen Ausdehnungskoeffizienten von ca.  $13,7 \cdot 10^{-6} \text{ K}^{-1}$  aufweist. Demgegenüber hat die zum

# DE 41 23 606 A1

Beispiel angegebene Legierung einen Wärmeausdehnungskoeffizienten von  $13,8 \cdot 10^{-1} \text{ K}^{-1}$ , so daß hier eine ausgezeichnete Kompatibilität besteht.

## Patentansprüche

1. Kobalt-Basis-Legierung, insbesondere zur Herstellung von Dentalprothetikteilen mit einem C-Gehalt von  $\leq 0,05 \text{ Gew.-%}$ , Mn-Gehalt von  $\leq 0,3 \text{ Gew.-%}$ , Si-Gehalt von ca. 0,9 bis ca. 1,8 Gew.-%, N-Gehalt von ca.  $> 0,15 \text{ Gew.-%}$ , Cr-Gehalt von ca. 22 bis ca. 25 Gew.-%, Mo-Gehalt von ca. 6,5 bis ca. 8 Gew.-%, W-Gehalt von ca. 4 bis ca. 6 Gew.-% und Seltenerdmetall-Gehalt von ca. 0,15 bis ca. 0,35 Gew.-%.
2. Legierung nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß der Seltenerdmetallgehalt überwiegend von Ce gebildet wird.
3. Legierung nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß außer Cer im wesentlichen keine weiteren Seltenerdmetalle in der Legierung enthalten sind.
4. Legierung nach einem der Ansprüche 1 bis 3, dadurch gekennzeichnet, daß die Legierung im wesentlichen Ni-frei und gegebenenfalls Fe-frei ist.
5. Legierung nach einem der Ansprüche 1 bis 4, dadurch gekennzeichnet, daß die Legierung im wesentlichen edelmetallfrei ist.
6. Legierung nach einem der Ansprüche 1 bis 5, dadurch gekennzeichnet, daß der Wärmeausdehnungskoeffizient der Legierung bei Temperaturen von  $25^\circ\text{C}$  bis  $500^\circ\text{C}$  kleiner oder gleich  $14,3 \cdot 10^{-6} \text{ K}^{-1}$  beträgt.
7. Legierung nach Anspruch 6, dadurch gekennzeichnet, daß der Wärmeausdehnungskoeffizient der Legierung bei Temperaturen von  $25^\circ\text{C}$  bis  $500^\circ\text{C}$  größer oder gleich  $13,8 \cdot 10^{-6} \text{ K}^{-1}$  beträgt.
8. Legierung nach einem der Ansprüche 1 bis 7, dadurch gekennzeichnet, daß die Durchbruchsspannung der Legierung einen Potentialwert von 900 mV oder mehr aufweist.
9. Verwendung einer Kobalt-Basis-Legierung nach einem der Ansprüche 1 bis 8, zur Herstellung von Kronen, Brücken oder Modellgußteilen.
10. Verwendung einer Legierung nach Anspruch 9, dadurch gekennzeichnet, daß die Legierung bei einer Temperatur von ca.  $1430^\circ\text{C}$  bis ca.  $1480^\circ\text{C}$  abgegossen wird.